

RBS/HFS法、RBSチャネリング法、HR-RBS法による薄膜評価

表面科学研究部 井上 憲介

1. 緒言

ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) は1～数MeVの高エネルギーイオンを用いる表面分析手法の一つである。他の分析手法と比較して優れている点は、定量に際して標準試料を必要としないこと、非破壊で深さ方向の組成分布が得られること、そして精度の高い定量が可能であることが挙げられる。用途としては主に薄膜の主成分定量分析である。ここではRBSのアプリケーションの一つであるHFS法やチャネリング法を用いた最近の分析例を報告し、最後に超高深さ分解能測定が可能になった高分解能RBS (HR-RBS) について紹介する。

2. RBS/HFS法によるSiN_x膜の水素を含めた組成評価

RBS法とは高エネルギーイオンビームを入射させ、ターゲットの原子核との弾性衝突によって後方に散乱される入射イオンのエネルギーと収量から炭素より重い元素に関しての組成・深さ分布情報を得る手法である。HFS (Hydrogen Forward Scattering Spectrometry) 法とは入射イオンにより前方に散乱される水素を直接検出し、そのエネルギーと収量から水素の組成・深さ分布を得る手法である。ここでは低温成膜可能な触媒CVD法により作成したSiN_x膜の水素を含めた組成評価例を示す。

SiN_x膜は半導体集積回路用絶縁保護膜、特に携帯機器向けのGaAs集積回路の保護膜や強誘電体メモリ集積回路の保護膜としても重要な膜である。SiN_x膜の成膜プロセスには様々な方法があり、条件等によって組成・膜質は

大きく異なる。また膜中の水素濃度も成膜条件によって大きく異なり、その特性に与える影響は非常に大きい。今回は基板温度を180℃～400℃まで変えた場合におけるSiN_x膜の組成および密度について調査した。まずRBS/HFS分析の結果として基板温度180℃成膜のものについて図1にRBSスペクトル、図2にHFSスペクトルを示す。またこれらのスペクトルをもとにシミュレーション解析した深さ方向分布を図3に示す。

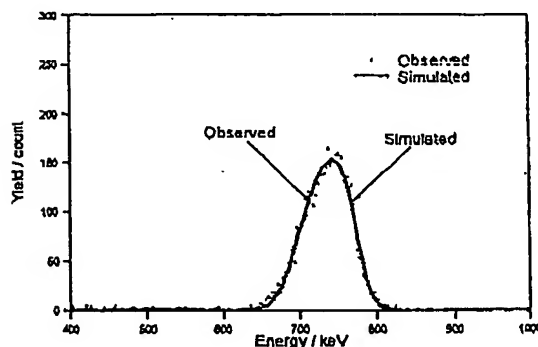


図2 基板温度180℃成膜のHFSスペクトル

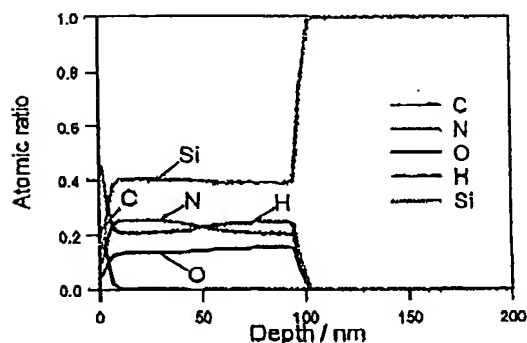


図3 基板温度180℃成膜の深さ方向分布

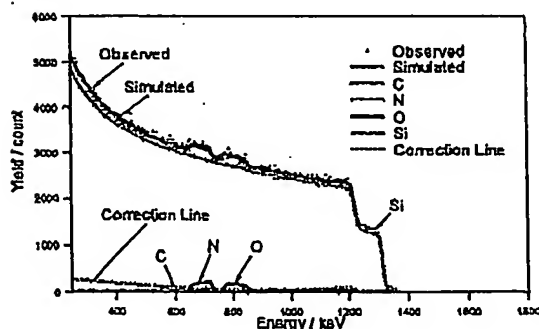


図1 基板温度180℃成膜のRBSスペクトル

このサンプルについては図1に示すように膜中への酸素の混入が確認された。他のサンプルにおいては酸素の混入は確認できず、これは成膜温度が低すぎたことによると考えられる。ここで組成・密度の成膜基板温度依存性を図4に示す。これから、180℃成膜のものについては酸素の混入により、膜中のN量が急激に減少していることがわかる。さらに成膜時の基板温度が高いほど、H量が減る傾向がみられる。

また、測定中に図5に示すような水素の脱離現象が確認された。ただし成膜基板温度200℃以上では確認されない。このような場合、50μC照射後に取得したデータによっ

て水素量の解析を行うと、本来の水素量よりも少なく評価してしまう危険があるが、水素量の経時変化から本来の水素量を推定することによって、離脱現象がある試料についても水素を正確に定量することが可能である。

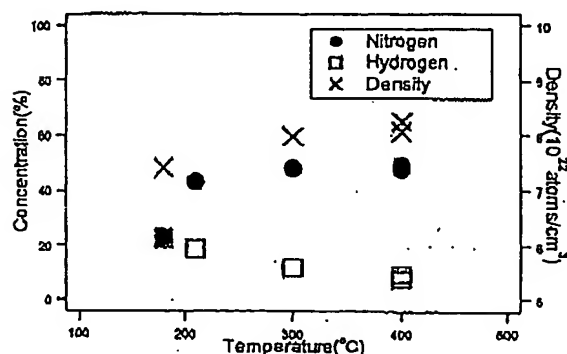


図4 SiNx膜の組成、密度の基板温度依存性

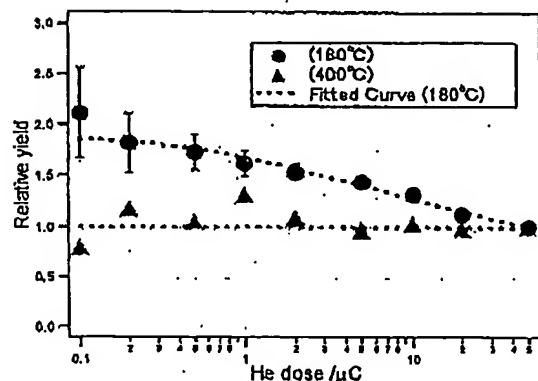


図5 水素量のHe照射量依存性

このようにRBS/HFS分析によって水素を含めた組成・深さ分布・密度・膜厚といった情報を得ることができる。

3. RBSチャネリング法によるSiGe膜の組成・結晶性評価

RBSチャネリング法とは結晶性、欠陥分布、格子間原子の位置同定などを調査する手法である。結晶性サンプルの場合、結晶軸に平行にイオンを入射すると結晶原子の隙間を蛇行しながら通り抜けていくチャネリング現象が生じる。この時、後方に散乱されるイオンの数は著しく減少し、軸から外れた方向よりイオンを入射した場合のスペクトルよりも収量が低い。またイオン注入などによりある深さにおいて欠陥を作った場合は、ある深さにおいて格子から外れた原子が多く存在するため、その深

さにおいて散乱されるイオンが増加する(図6)。この現象を利用して、今回はSiGe膜の結晶性評価を行った。

SiGe膜は高速で低消費電力の通信機器向け半導体に適用されており、その技術は今後の半導体性能をさらに高めるもの

として注目される。また近年、仮想基板(緩和SiGe層)上にSiやGeを磊んだ状態で成長させ、その歪みによって電子物性を制御する研究も盛んに行われている。この場合、緩和SiGe層に貫通転位等が発生し、結晶品質を低下させてしまう。そこで性能向上のために膜の結晶性を確認することは非常に重要である。ここで図7にSiGe/Ge/Si_{0.31}Ge_{0.69}/Si_{0.68}Ge_{0.32}/Si基板:ヘテロ構造のRBSチャネリング測定結果を示す。

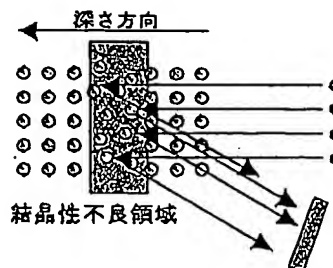


図6 結晶性評価概念図

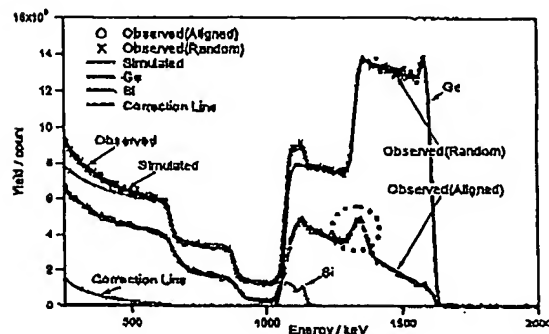


図7 SiGeヘテロ構造 RBSスペクトル

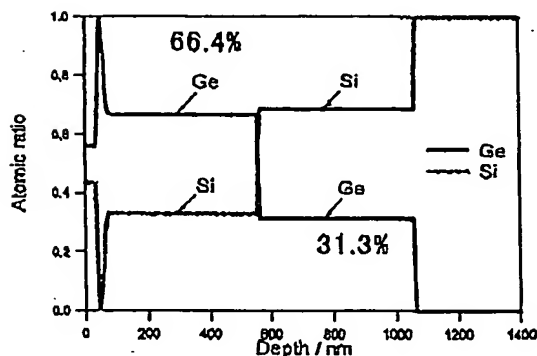


図8 SiGeヘテロ構造 深さ方向分布

図中のAlignedと示したデータが[100]軸方向入射により得られたスペクトルである。Randomと示したデータは軸を外して入射させることによって得られたスペクトルである。前者のデータから結晶性に関する情報を得ることができ、後者のデータから図8に示すような深さ方向の組成分布が得られる。

この結果からSiGe/SiGe界面において約100nm厚のミスフィット転位(図中の点線で囲んだ箇所)が確認された。またこのSiGe膜については固体ソースにより成膜したため、ガスソース成膜SiGeと比較して膜の結晶性があまり良くない。これは真通転位や点欠陥等が多く存在していることを示唆している。

このようにRBSチャネリング法によって結晶性、欠陥の深さ方向における評価が可能であり、単結晶試料であればどのような膜、基板についても適用できる。また同時に組成・密度・深さ分布・膜厚といった情報も得ることができる。

4. ゲート絶縁膜分析へのHR-RBS法の適用

近年の急激な半導体デバイスの微細化・高速化の進展に伴い、厚さ数nmの極薄膜を有するMOSトランジスタが要求されている。しかしながら従来のシリコン酸化膜では微細化に限界があり、更なる微細化のために新しいゲート絶縁膜が模索されている。

シリコン酸化膜にかわる高誘電材料としてHigh-k膜は近年の実用化を睨んだ材料であるが、リーク電流の問題や長期信頼性など、解決すべき課題は山積みである。またSiON膜についても実用化の有力な候補として挙げられるが、課題は少なくない。それには、例えばHigh-k膜については表面・界面における組成の評価や、SiON膜については窒素の深さ分布の精密測定などがデバイス開発上重要であるにも拘らず、厚さ数nmの極薄膜の分析法が確立されていないことも起因している。

一方でRBSの高い定量精度を保ちつつ、分解能を従来の数十倍であるサブnm(最高0.2nm)まで高めたHR-RBSにより、他の表面分析手法では分析が難しいとされてきた極薄のゲート絶縁膜等の組成、深さ分布、密度といった情報を非破壊で得る事ができるようになってきた。以下にHR-RBSを極薄ゲート絶縁膜であるHigh-k膜、SiON膜に適用した評価例を示す。

図9にHigh-k膜の一種であるHfO₂膜(厚さ約4nm)のHR-RBS分析結果を示す。また、図10に酸素ピーク部分の拡大図を示す。この結果、界面のSiO₂層の増加が確認され、熱処理による変化が明確に確認された。図10に示した矢印の幅は~1nm程度である。また、HR-RBSスペクトルをもとにシミュレーション解析した、熱処理前後における深さ方向分布を図11に示す。このようにnm以下の領域の界面評価について、破壊分析では感度変化や選択スパッタ、ノックオン等による影響で極薄膜の正確な深さプロ

ファイルを得ることは難しかったが、HR-RBSの非破壊かつ高深さ分解能分析によって今まで分析が困難、不可能であった評価も可能になる。

次に図12に界面にNを分布させたSiON薄膜(厚さ約5nm)のHR-RBS分析結果を示す。また、図13にHR-RBSスペク

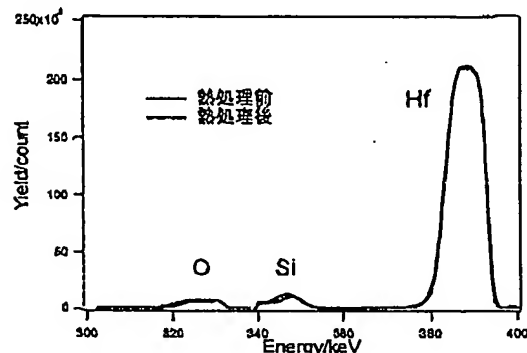


図9 HfO₂膜のHR-RBSスペクトル

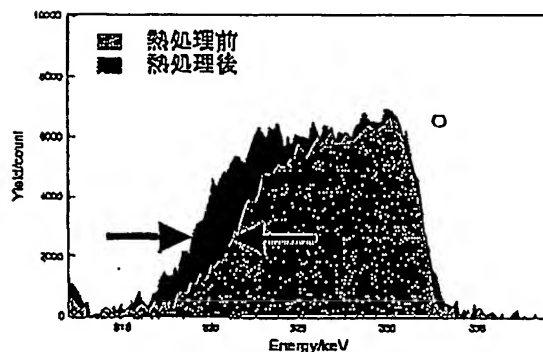


図10 HfO₂膜のHR-RBSスペクトル

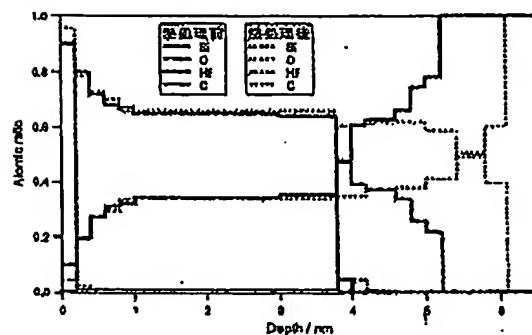


図11 HfO₂膜の深さ方向分布

トルをもとにシミュレーション解析した深さ方向分布を示す。

このように極薄SiON膜の組成比ならびに界面におけるNのプロファイル、組成分布が明らかになった。またHR-

RBS分析による界面の組成分布分析とSIMS分析によるゲート電極からのボロン原子突き抜けなどの評価を組み合わせることによって、さらに深い考察が可能となる。

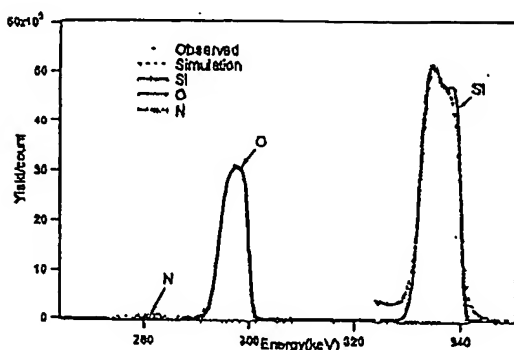


図12 SiON膜のHR-RBSスペクトル

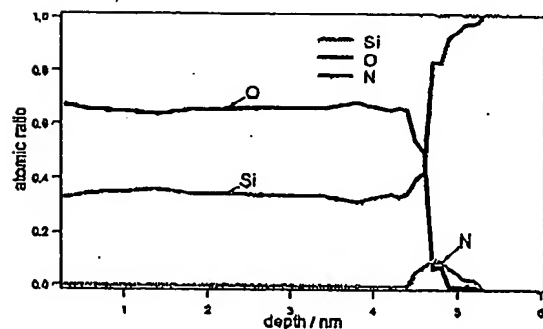


図13 SiON膜の深さ方向分布

HR-RBSという手法は薄膜化の進む半導体プロセスにおいて、問題解決のための表面分析手法として重要なアプリケーションの一つとなり、今後ますます活躍の場が多くなると思われる。特に本報で紹介したような厚さ数nmのHigh-k膜やSiON膜、SiN_x膜などの組成分布・定量分析に適用される。また膜厚が薄ければ薄いほどその威力を発揮し、膜厚1nm以下程度の薄膜も分析可能である。

なお、ここにはデータとして掲載していないが、極浅接合形成のための数keV程度の低エネルギーイオン注入の深さ方向分布や注入量の評価も可能である。また水素の分布についてもHFS同様の原理でnm以下の深さ分解能で分析が可能であり、極薄DLC膜中の水素や極薄SiN_x膜中の水素の深さ方向分布・定量分析が可能である。さらには結晶性評価に関しても超高深さ分解能での分析が可能である。

5. 結言

本報ではRBS、HR-RBSによる最近の分析例を紹介した。これらの最大の特徴は非破壊で深さ方向分布を知ることができる点にある。これにより選択スパッタやノックオン、さらにはスパッタによる凹凸発生による分解能の劣化等の問題が発生しない。特にHR-RBSにおいては高深さ分解能分析によって、他手法で極めて難しいとされていた極薄膜の界面の構造が原子層レベルの分解能で確認できる。よってこれから新たな知見がこの手法によって多く出てくることを期待する。そしてHR-RBSが今後ますます微細化の進む半導体プロセスにおける種々の問題解決の一助になれるよう発展していくことを望む。

謝辞

本報をまとめるにあたり、試料を提供いただいた下記研究機関の方々に感謝いたします。

SiN_x膜 (北陸先端科学技術大学院大学)

SiGe膜 (東京大学)

HfO_x膜 (株式会社富士通研究所)

井上 寛介

表面科学研究部

イオンビーム解析研究室

1999：早稲田大学大学院理工学研究科

物理学及応用物理学専攻

修士課程修了

専門：RBSを用いた表面分析

趣味：水泳

